

PATENT COOPERATION TREATY

(C)

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

KAGAMI, Norio
Akasaka Office Heights, 13-5
Akasaka 4-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 07 March 2001 (07.03.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference TU00-1219WO1	International application No. PCT/JP01/00819

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

NIKKO MATERIALS CO., LTD. (for all designated States except US)
KUMAGAYA, Masashi et al (for US)

International filing date : 06 February 2001 (06.02.01)
Priority date(s) claimed : 07 April 2000 (07.04.00)
27 July 2000 (27.07.00)

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 16 February 2001 (16.02.01)

List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR
National : CN, KR, US


ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
☒ confirmation of precautionary designations
☐ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Gen va 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  Shinji IGARASHI Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

(d)

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

KAGAMI, Norio
Akasaka Office Heights, 13-5
Akasaka 4-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 07 March 2001 (07.03.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference TU00-1219WO1	
International application No. PCT/JP01/00819	International filing date (day/month/year) 06 February 2001 (06.02.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 07 April 2000 (07.04.00)
Applicant NIKKO MATERIALS CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
07 April 2000 (07.04.00)	2000/106274	JP	16 Febr 2001 (16.02.01)
27 July 2000 (27.07.00)	2000/226757	JP	16 Febr 2001 (16.02.01)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Shinji IGARASHI

Telephone No. (41-22) 338.83.38

E P • U S P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 TU00-1219W01	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 0 8 1 9	国際出願日 (日.月.年) 0 6 . 0 2 . 0 1	優先日 (日.月.年) 0 7 . 0 4 . 0 0
出願人 (氏名又は名称) 株式会社日鉱マテリアルズ		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F7/18, C09K3/00, C08L79/08, C08K5/544

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F7/18, C09K3/00, C08L79/08, C08K5/544

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 52847, A1 (NIPPON MINING COMPANY LIMITED) 10. 2月. 1993 (10. 02. 93) & JP, 5-186479, A & US, 5258522, A	1 ~ 6
A	JP, 9-114096, A (東洋インキ製造株式会社) 2. 5月. 1997 (02. 05. 97) (ファミリーなし)	1 ~ 6
A	JP, 10-120690, A (株式会社ジャパンエナジー) 12. 5月. 1998 (12. 05. 98) (ファミリーなし)	1 ~ 6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 05. 01

国際調査報告の発送日

29.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4 H

9 0 4 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 TU00-1219W01	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 0 8 1 9	国際出願日 (日.月.年) 0 6 . 0 2 . 0 1	優先日 (日.月.年) 0 7 . 0 4 . 0 0
出願人 (氏名又は名称) 株式会社日鉱マテリアルズ		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. ⁷ C07F7/18, C09K3/00, C08L79/08, C08K5/544		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. ⁷ C07F7/18, C09K3/00, C08L79/08, C08K5/544		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 52847, A1 (NIPPON MINING COMPANY LIMITED) 10. 2月. 1993 (10. 02. 93) & JP, 5-186479, A & US, 5258522, A	1 ~ 6
A	JP, 9-114096, A (東洋インキ製造株式会社) 2. 5月. 1997 (02. 05. 97) (ファミリーなし)	1 ~ 6
A	JP, 10-120690, A (株式会社ジャパンエナジー) 12. 5月. 1998 (12. 05. 98) (ファミリーなし)	1 ~ 6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日	22. 05. 01	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 本堂 裕司
		4 H 9049
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443



P.B.5818 - Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
☎ +31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

Europäisches
Patentamt

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

European
Patent Office

Branch at
The Hague
Search
division

Office européen
des brevets

Département à
La Haye
Division de la
recherche

Teipel, Susanne, Dr.
Schwabe, Sandmair, Marx
Patentanwälte
Stuntzstrasse 16
81677 München
ALLEMAGNE

Datum/Date

04.03.03

Zeichen/Ref./Réf. 53 505V	Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°. 01902777.0-2110-JP0100819
Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire Nikko Materials Company, Limited	

COMMUNICATION

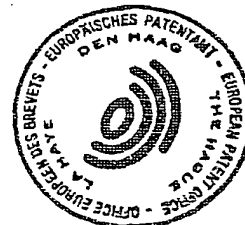
The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

- ☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.





European Patent
Office

SUPPLEMENTARY
EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 01 90 2777

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
A	INAGAKI N ET AL: "Improved adhesion between Kapton film and copper metal by silane-coupling reactions" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 73, no. 9, 29 August 1999 (1999-08-29), pages 1645-1654, XP002231717 ISSN: 0021-8995 * the whole document * -----	1-6	H05K3/38 C23C22/00 C07F7/18 C08G73/06 C08K5/5465
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
			H05K C23C C07F C08G C08K
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
Place of search MUNICH		Date of completion of the search 19 February 2003	Examiner Elliott, A
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X: particularly relevant if taken alone Y: particularly relevant if combined with another document of the same category A: technological background O: non-written disclosure P: intermediate document		T: theory or principle underlying the invention E: earlier patent document, but published on, or after the filing date D: document cited in the application L: document cited for other reasons &: member of the same patent family, corresponding document	

1

EPO FORM 1503 03 82 (P04C04)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 10 月 18 日 (18.10.2001)

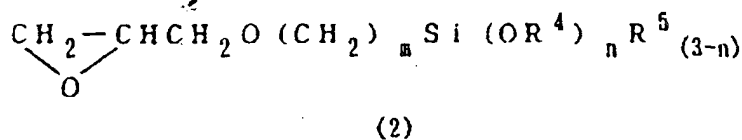
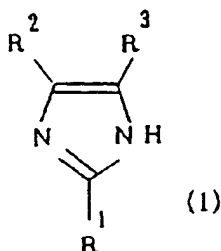
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/77119 A1

- (51) 国際特許分類: C07F 7/18, 場 187 番地 4 株式会社 日鉱マテリアルズ磯原工場内 Ibaraki (JP).
C09K 3/00, C08L 79/08, C08K 5/544
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00819 (74) 代理人: 加々美紀雄, 外(KAGAMI, Norio et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂 4 丁目 13 番 5 号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2001 年 2 月 6 日 (06.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) 優先権データ:
特願 2000-106274 2000 年 4 月 7 日 (07.04.2000) JP 添付公開書類:
特願 2000-226757 2000 年 7 月 27 日 (27.07.2000) JP — 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8407 東京都港区虎ノ門二丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP). 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 熊谷正志 (KUMAGAI, Masashi) [JP/JP]. 土田克之 (TSUCHIDA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県北茨城市華川町 4

(54) Title: MONOCARBOXYLATE SALTS OF IMIDAZOLE REACTION PRODUCTS, PROCESS FOR PREPARING THE SALTS, AND SURFACE TREATMENTS, ADDITIVES FOR RESINS, AND RESIN COMPOSITIONS, CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: イミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物及びその製造方法、並びにそれを用いる表面処理剤、樹脂添加剤および樹脂組成物



(57) Abstract: Novel salts of imidazole reaction products with organic monocarboxylic acids, which salts can enhance the adhesion between resins and metals including copper, steel and aluminum or inorganic materials including glass fiber, silica, aluminum oxide and aluminum hydroxide; a process for preparing the salts; and surface treatments, additives for resins, and resin compositions, containing the salts. The salts are each prepared by reacting an imidazole of the general formula (1) with a glycidoxy-bearing silane compound of the general formula (2) at 80 to 200 °C, and then with an organic monocarboxylic acid at 50 to 200 °C. (1) (2)

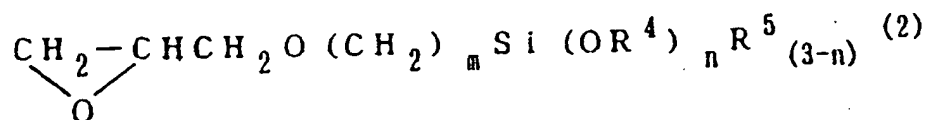
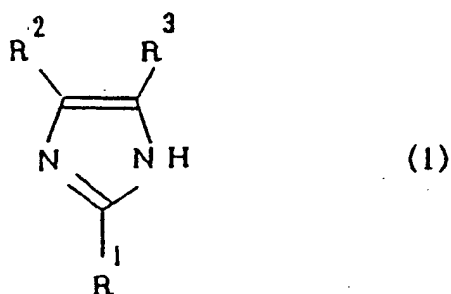
[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、銅、鉄鋼、およびアルミニウム等の金属またはガラス繊維、シリカ、酸化アルミニウムおよび水酸化アルミニウム等の無機物質と樹脂との接着性を向上させることができる新規なイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物、その製造方法、並びにそれを用いた表面処理剤、樹脂添加剤および樹脂組成物を提供する。

上記イミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物は、下記一般式(1)で表されるイミダゾール化合物と下記一般式(2)で表されるグリシドキシ基を有するシラン化合物とを80～200℃で反応させた後、引き続き有機モノカルボン酸と50～200℃で反応させて得られる。



明細書

イミダゾール有機モノカルボン酸誘導体反応生成物及びその製造方法、並びにそれを用いる表面処理剤、樹脂添加剤および樹脂組成物

技術分野

本発明は、新規なイミダゾールモノカルボン酸誘導体に関し、またそれを有効成分とする銅、鉄鋼およびアルミニウム等の金属またはガラス繊維、シリカ、酸化アルミニウム及び水酸化アルミニウム等の無機物質と樹脂との接着性の改善を行うための表面処理剤、エポキシ樹脂等の樹脂の接着強度、機械的強度の改善を行うための樹脂添加剤並びに、それを含む樹脂組成物、とくにポリイミド樹脂組成物に関する。

背景技術

電子機器のボードは銅箔と紙－フェノール樹脂含浸基材やガラス－エポキシ樹脂含浸基材等を加熱、加圧して銅張積層板を作成した後、エッチングして回路網を形成し、これに半導体装置等の素子を搭載することにより作られる。

これらの過程では、銅箔と基材との接着、加熱、酸やアルカリ液への浸漬、レジストインクの塗布、ハンダ付け等が行われるため、銅箔および基材にはさまざまな性能が要求される。これらの要求を満たすために、銅箔については、黄銅層形成処理（特公昭51－35711号公報、同54－6701号公報）やクロメート処理、亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とからなる亜鉛－クロム基混合物被覆処理（特公昭58－7077号公報）、シランカップリング剤処理等を施すことが検討されている。また、樹脂については、樹脂や硬化剤の種類およびその配合量を変えたり、添加剤等によって上記要求特性を満足させている。また、ガラス繊維については、シランカップリング剤等による表面処理等が検討されている。しかしながら、最近、プリント回路が緻密化しているので、使用される電子機器用のボードに要求される特性はますます厳しくなっている。

これに伴うエッチング精度の向上に対応するため、プリプレグと接着される銅

箔の粗化面（M面）にはさらに低い表面粗さ（ロープロファイル）も求められている。しかし、M面の表面粗さは一方ではプリプレグとの接着にあたって、アンカー効果をもたらしているため、M面に対するこのロープロファイルの要求と接着力の向上とは二律背反の関係にあり、ロープロファイル化によるアンカー効果の低減分は別の手段による接着力の向上で補償することが必要である。

また、発電所などの高電圧・高容量の機器や半導体の封止等に使われている電気絶縁用注型材料はエポキシ樹脂のマトリックス中にシリカやアルミナ等の無機物質を充填した複合材料である。これらの材料には様々な電氣的・機械的特性が要求されており、それらの特性を満足させるためには、無機物質と樹脂との接着性を向上させる必要がある。この対策としてシランカップリング剤を樹脂中に添加したり、無機物質をシランカップリング剤で表面処理することが提案されているが、さらなる樹脂／無機物質界面の改善が要求されている。

発明の開示

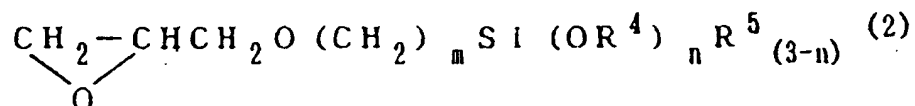
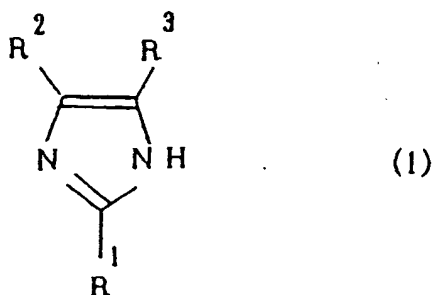
本発明は、こうした要請に対応できる、すなわち銅、鉄鋼、およびアルミニウム等の金属またはガラス繊維、シリカ、酸化アルミニウムおよび水酸化アルミニウム等の無機物質と樹脂との接着性を向上させることができる新規なイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物、その製造方法、並びにそれを用いた表面処理剤、樹脂添加剤および樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者は、鋭意研究を進めた結果、特定のイミダゾール化合物とグリシドキシ基を有するシラン化合物とを反応させた後、引続き有機モノカルボン酸を反応させて得たイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物で金属または無機物質を表面処理した場合には、それらと樹脂との接着性を向上させることができること並びに上記イミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物をエポキシ樹脂等の樹脂に添加すると樹脂の硬化反応が促進され、かつ樹脂の接着強度および機械的強度が改善されることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づきなされたものであり、その要旨は、

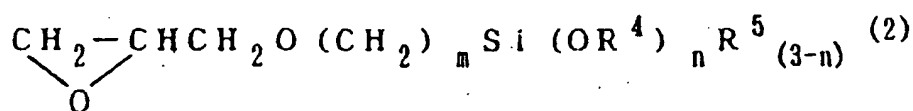
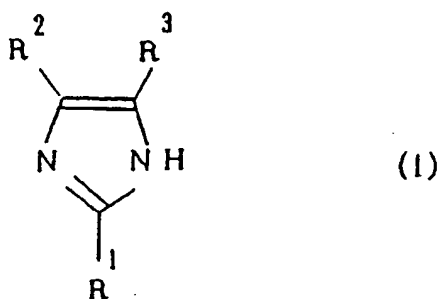
（１）下記一般式（１）で表されるイミダゾール化合物と下記一般式（２）で表

されるグリシドキシ基を有するシラン化合物とを80～200℃で反応させた後、引き続き有機モノカルボン酸と50～200℃で反応させて得られたイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物、



(ただし、一般式(1)、(2)において、R¹、R²、R³はそれぞれ水素、ビニル基、または炭素数が1～20のアルキル基であって、R²とR³とで芳香環を形成していてもよく、R⁴、R⁵はそれぞれ炭素数が1～5のアルキル基、mは1～10、nは1～3を示す)

(2) 下記一般式(1)で表されるイミダゾール化合物と下記一般式(2)で表されるグリシドキシ基を有するシラン化合物とを80～200℃で反応させた後、引き続き有機モノカルボン酸と50～200℃で反応させることを特徴とする前記(1)記載のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物の製造方法、



(ただし、一般式 (1)、(2) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 m 、 n はそれぞれ上記と同義)

(3) 前記 (1) 記載のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物を有効成分とする表面処理剤、

(4) 前記 (1) 記載のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物を有効成分とする樹脂添加剤、

(5) 前記 (1) 記載のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物を含む樹脂組成物、

(6) 前記 (1) 記載のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物を含むポリイミド樹脂組成物。

である。

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

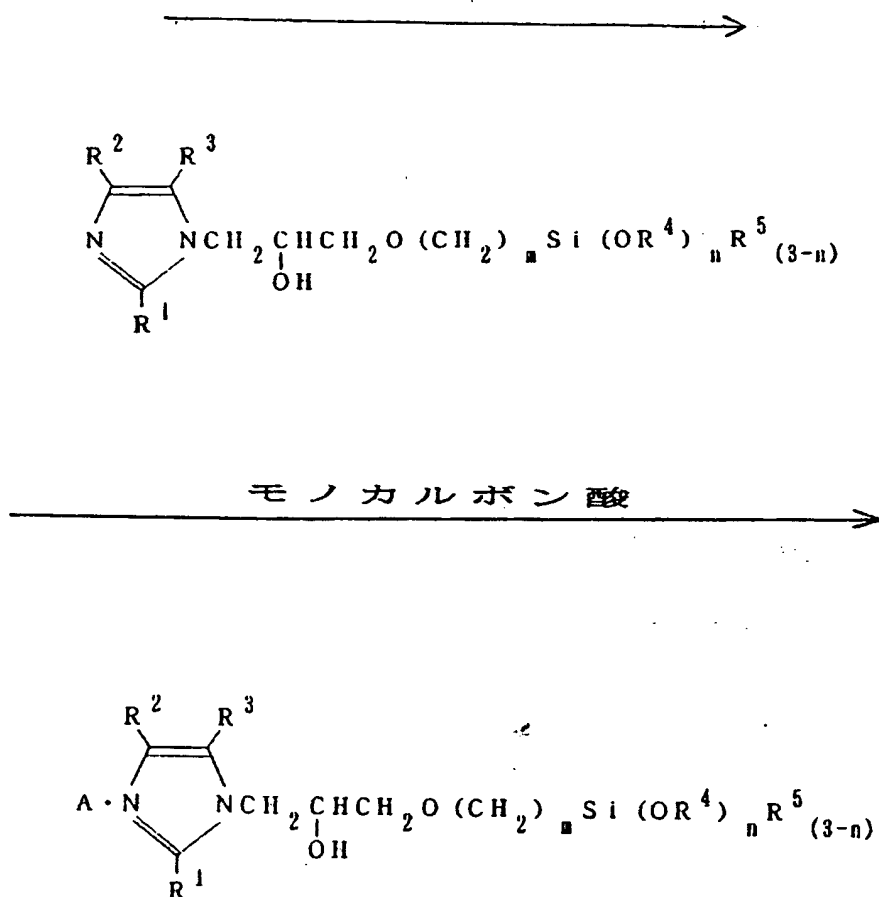
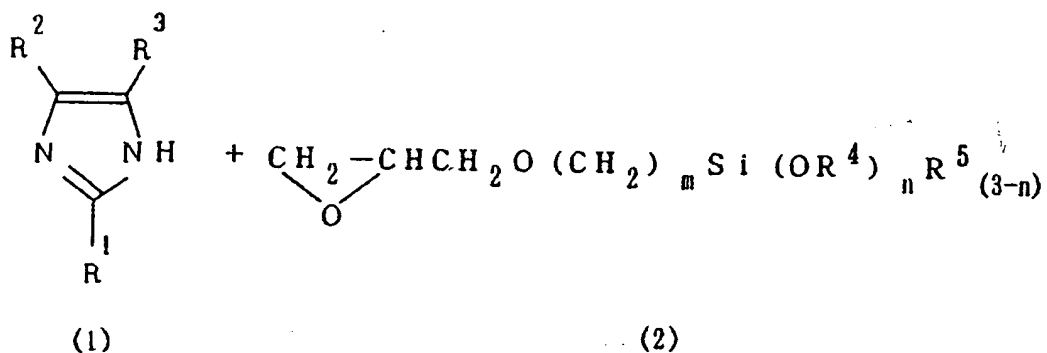
上記一般式 (1) および (2) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が表すアルキル基は、その炭素数が 1~20 であり、特に炭素数 1~12 が好ましい。また、 R^2 と R^3 を形成する芳香環はベンゼン環が好ましい。

本発明の上記イミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物は、下記一般式 (1) で表されるイミダゾール化合物と下記一般式 (2) で表されるグリシドキシ基を有するシラン化合物とを 80~200℃ で反応させた後、引き続き有

上記一般式(1)で表されるイミダゾール化合物として好ましいのは、イミダゾール、2-アルキルイミダゾール、2,4-ジアアルキルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール等である。これらのうち特に好ましいものとしては、イミダゾール、2-アルキルイミダゾールとしては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾールを、また、2,4-ジアアルキルイミダゾールとしては、2-エチル-4-メチルイミダゾール等をそれぞれ挙げる事ができる。又、上記一般式(2)で表されるグリシドキシ基を有するシラン化合物は、3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3-グリシドキシプロピルジアルコキシアルキルシラン、3-グリシドキシプロピルアルコキシジアルキルシランであり、これらのうち特に好ましいものを挙げると、3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシランとしては3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを、また3-グリシドキシプロピルジアルコキシアルキルシランとしては、3-グリシドキシプロピルジメトキシメチルシランを、3-グリシドキシプロピルアルコキシジアルキルシランとしては、3-グリシドキシプロピルエトキシジメチルシラン等をあげることができる。又、有機モノカルボン酸としては、脂肪族飽和モノカルボン酸、脂肪族不飽和モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸などを使用することができる。これらのうち特に好ましいものとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イソ酪酸、オクチル酸、ギ酸、グリオキシル酸、クロトン酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、サリチル酸、シクロヘキサンカルボン酸、トルイル酸、フェニル酢酸、p-t-ブチル安息香酸等を挙げる事ができる。

上記イミダゾール化合物とグリシドキシ基を有するシラン化合物の反応は、特開平5-186479号公報に記載された合成方法で行われる。すなわち、上記イミダゾール化合物とグリシドキシ基を有するシラン化合物との反応は、80~200℃の温度に加熱したイミダゾール化合物に0.1~10モル倍量のグリシドキシ基を有するシラン化合物を滴下させながら行うとよく、反応時間は5分~2時間程度で十分である。この反応は特に溶媒を必要としないが、クロロホルム、ジオキサン、メタノール、エタノール等の有機溶剤を反応溶媒として用いても良い。なお、この反応は水分を嫌うので、水分が混入しないように、乾燥した

機モノカルボン酸と50～200℃で反応させることにより製造することができる。その反応は、一部シロキサン結合によるネットワーク化を生じて複雑であるが、主要な反応を式で示すと次のようになる。



一般式中、Aは有機モノカルボン酸を示す。

窒素、アルゴン等の水分を含まない気体の雰囲気下で行うことが好ましい。この反応において、上記一般式で示したイミダゾールシラン化合物は、この他にシロキサン結合が介在した他の化合物との混合物の状態を得られるが、これらの化合物は溶解度の差を利用する方法、カラムクロマトグラフィー等既知の手段により精製され、単離されうる。なお、表面処理剤及び樹脂添加剤として用いる場合は、これらのイミダゾールシラン化合物は必ずしも単離する必要はなく、Si-O結合で一部ネットワーク化した複雑な化合物を含む反応混合物のまま次の反応工程である有機モノカルボン酸との反応に使用することができる。このようにして得られたイミダゾールシラン化合物と有機モノカルボン酸との反応は、50～200℃の温度に加熱したイミダゾールシラン化合物にたとえば等モル量の有機モノカルボン酸を添加することで行われ、反応時間は5分～2時間程度で十分である。この反応は特には溶媒を必要としないが、クロロホルム、ジオキサン、メタノール、エタノール等の有機溶剤を反応溶媒として用いても良い。なお、この反応は水分を嫌うので、水分が混入しないように、乾燥した窒素、アルゴン等の水分を含まない気体の雰囲気下で行うことが好ましい。

本発明のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物は、接着性を改善するための表面処理剤や樹脂添加剤として有用である。表面処理剤として利用する場合、本発明のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物を適当な溶媒溶液として使用するのが好ましい。また、樹脂添加剤として利用する場合には、反応生成物をそのまま、あるいは適当な溶媒溶液として使用するが、その添加量は樹脂100重量部に対して0.01～50重量部、好ましくは0.1～20重量部である。また、本発明の表面処理剤が適用される基材としては、たとえば銅、鉄、アルミニウム等の金属材料、ガラス繊維、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機材料等が挙げられる。また、樹脂の接着性や強度の向上のために添加する場合、該樹脂としては、例えば、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ケイ素樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリスチレン樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、AXS樹脂、メタクリル樹脂、

ポリエチレン樹脂、EVA樹脂、EVOH樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、液晶プラスチック樹脂、繊維素プラスチック樹脂、熱可塑性エラストマー樹脂、アルキッド樹脂、フラン樹脂、アクリル酸エステル樹脂、石油樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、ジエチレングリコールビス(ア릴カーボネート)樹脂、ポリパラバン酸樹脂等が挙げられる。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1で合成されたイミダゾールメタクリル酸塩誘導体の ^1H -NMRチャートである。

図2は、上記イミダゾールメタクリル酸塩誘導体の、 ^{13}C -NMRチャートである。

図3は、上記イミダゾールメタクリル酸塩誘導体の、 ^{29}Si -NMRチャートである。

図4は、上記イミダゾールメタクリル酸塩誘導体の、FT-IRチャートである。

発明を実施するための最良の形態

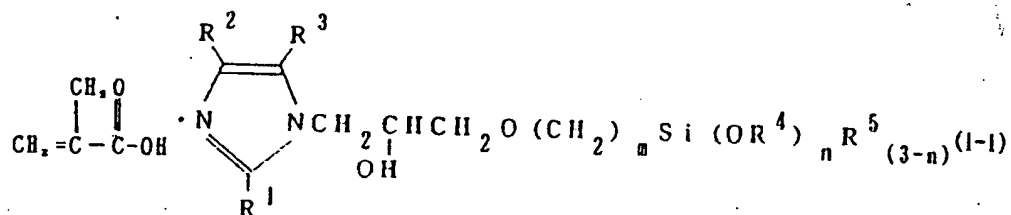
以下に、実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

イミダゾール有機カルボン酸塩誘導体の合成

(実施例1)

イミダゾール13.62g(0.2mol)を95℃で融解し、アルゴン雰囲気下で攪拌しながら、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン47.27g(0.2mol)を30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに95℃の温度で1時間反応させ、イミダゾールシラン化合物を得た。次に、メタクリル酸17.2g(0.2mol)を80℃に温度を保った反応溶液に30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃の温度で30分間反応させ、下記式(1-1)

で表される化合物およびその他にシロキサン結合が介在した複雑な化合物を含む反応生成物を得た。この反応生成物は透明な橙色の粘性液体として得られた。得られたイミダゾールメタクリル酸塩誘導体の¹H-NMRを図1に、¹³C-NMRを図2に、²⁹Si-NMRを図3に、FT-IRスペクトルを図4にそれぞれ示す。



(実施例2)

イミダゾール 13.62 g (0.2 mol) を 95℃ に加熱し、アルゴン雰囲気下で攪拌しながら、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 47.27 g (0.2 mol) を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 95℃ の温度で 1 時間反応させ、イミダゾールシラン化合物を得た。次に、パルミチン酸 51.28 g (0.2 mol) を 80℃ に温度を保った反応溶液に 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 80℃ の温度で 30 分間反応させ、実施例 1 で得られた反応生成物においてメタクリル酸をパルミチン酸で置換した構造を含む反応生成物を得た。この反応生成物は透明な橙色の粘性液体として得られた。

(実施例3)

表面処理剤としての適用①

アルミ合金板 (JIS H4000 に規定する A2024P、日本テストパネル製、厚さ 1.6 mm、25×100 mm) を上記実施例 1 で合成されたイミダゾールメタクリル酸塩誘導体の 0.4% メタノール溶液に浸漬した後、熱風乾燥することにより表面処理した。この表面処理したアルミ合金板 2 枚をエポキシ樹脂組成物 [エピコート 828 (エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ製): 100 部、ジシアンジアミド (関東化学 (株) 製): 5 部、2-エチル-4-メチルイ

ミダゾール（四国化成製）：1部]により100℃で1時間+150℃で1時間の硬化条件で接着し、JIS K6850に準じて引っ張り剪断接着試験を行った。また比較として未処理のアルミ合金板、および0.4% 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランのメタノール溶液で処理したアルミ合金板についても同様に評価した。その結果を表1に示す。

表1 引っ張り剪断接着試験結果

処 理 剤	接着強度 (KN / cm ²)
イミダゾールメタクリル酸塩誘導体	1.25
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.79
未処理	0.75

表面処理剤としての適用②（溶解性の評価）

各種溶媒に対するイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体の溶解性を評価した。評価方法は濃度1wt%に調整した溶液を攪拌し、イミダゾール有機モノカルボン酸が各種溶媒に溶解するかどうかを目視することとした。

その結果を表2に示す。

表 2 溶解性の評価

	水	メタノール	アセトン	酢酸エチル	トルエン	ヘキサン
イミダゾールメタクリル 酸塩誘導体 1)	○	○	×	×	○	△
イミダゾールバルミチン 酸塩誘導体 2)	×	○	○	○	○	○
イミダゾールシラン 3)	△4)	○	×	×	×	×

1)実施例 1 で得られた化合物

2)実施例 2 で得られた化合物

3)実施例 1 におけるイミダゾールと 3-グリッドキシアロピトリメトキシシランの反応物

4)水の中に少量ずつ加えないと白濁する

表 2 に示すように、有機モノカルボン酸で変性していないイミダゾールシランと比較して実施例 1 および 2 で得られたイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体は溶媒に対する優れた溶解性を示すことがわかる。

(実施例 4)

樹脂への添加剤としての適用① (接着性向上)

未処理のアルミ合金板 2 枚をエポキシ樹脂組成物 [エピコート 828 : 100 部、ジシアンジアミド (関東化学 (株) 製) : 5 部、実施例 1 で得られたイミダゾールメタクリル酸塩誘導体 : 1 部] により 100℃で 1 時間 + 150℃で 1 時間の硬化条件で接着し、JIS K6850 に準じて引っ張り剪断接着試験を行った。その結果を表 3 に示す。また、比較としてイミダゾールカルボン酸塩誘導体の代わりに、2-エチルー 4-メチルイミダゾール 1 部を用いて同様に評価した。その結果を表 3 に示す。

表 3 引張り剪断接着試験結果

添 加 剤	接着強度 (KN / c m ²)
イミダゾールメタクリル酸塩誘導体	1. 1 8
2-エチル-4-メチルイミダゾール	0. 7 5

樹脂への添加剤としての適用②（機械的強度向上）

樹脂として油化シェルエポキシ製エポコート 8 2 8（ビスフェノール A 型エポキシ）を用い、実施例 1 で得られたイミダゾールメタクリル酸塩誘導体を硬化剤としてエポキシ樹脂 1 0 0 g に対して 1 1. 2 8 g ($2. 8 9 \times 10^{-2}$ mol) 混合し、1 0 0℃×1 時間、1 5 0℃×1 時間の条件で硬化し、エポキシ樹脂硬化物を作成し、曲げ強度測定を行った。得られた結果を表 4 に示す。なお、比較として汎用のイミダゾール系硬化剤である 2-エチル-4-メチルイミダゾールを用いたものも評価した。

表 4 機械的強度向上

硬 化 剤	曲げ強度 (N / m m ²)
イミダゾールメタクリル酸塩誘導体	1 0 5. 2
2-エチル-4-メチルイミダゾール	9 9. 9

樹脂への添加剤としての適用③（接着強度向上）

ポリアミド酸（ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸無水物の反応によって得られる重合物）を主成分とするポリイミド前駆体 N メチルピロリドン 2 0 w t % 溶液に樹脂に対して 1 w t % となるように実施例 1 で得られたイミダゾールメタクリル酸塩誘導体を添加し、1. 6 z 銅箔の光沢面にキャストした。1 2 0℃、3 0 分→1 5 0℃、1 0 分→2 0 0℃、1 0 分→2 5 0℃、1 0 分→3 0 0℃、1 0 分という加熱条件でキャスト膜を硬化させ銅箔上に 2 5 ミクロンのポリイミド皮膜を形成した。得られた積層材の接着強度をピール強度により評価した。評価結果を以下に示す。

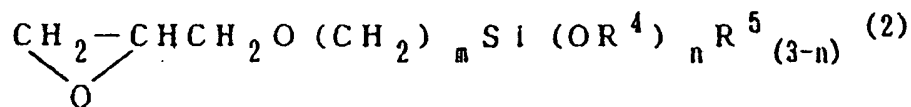
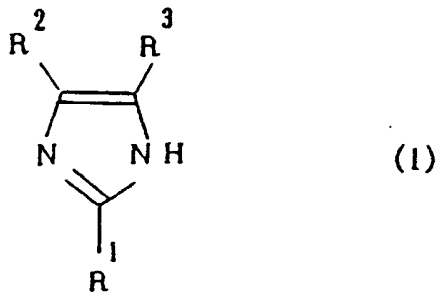
	ピール強度 (k g / c m)
イミダゾールメタクリル酸塩誘導体添加あり	1. 2
イミダゾールメタクリル酸塩誘導体添加なし	0. 5

産業上の利用可能性

本発明のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体は表面処理剤、樹脂添加剤として使用することにより、金属と樹脂との接着性を改善することができる。したがって、密着性が重要な接着剤、封止剤、塗料、積層材、成形材、プリント配線板、半導体チップコーティング材、半導体チップマウンティング材、フォトレジスト等の感光性材料等の利用に好適なものである。また本発明のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体は樹脂用硬化剤としても利用でき、樹脂の接着強度および機械的強度を向上させることができる。

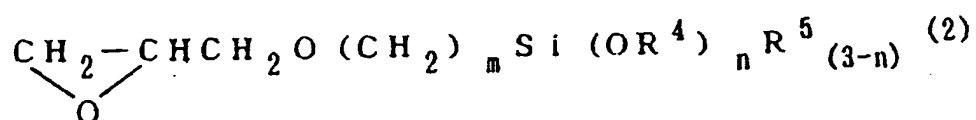
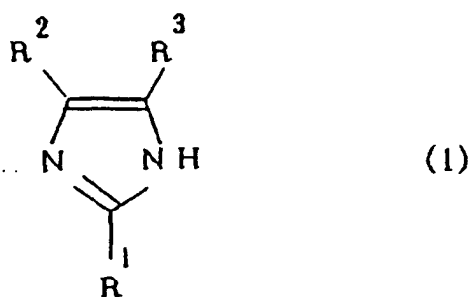
請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表されるイミダゾール化合物と下記一般式(2)で表されるグリシドキシ基を有するシラン化合物とを80～200℃で反応させた後、引き続き有機モノカルボン酸と50～200℃で反応させて得られたイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物。



(ただし、一般式(1)、(2)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素、ビニル基、または炭素数が1～20のアルキル基であって、 R^2 と R^3 とで芳香環を形成していてもよく、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素数が1～5のアルキル基、 m は1～10、 n は1～3を示す)

2. 下記一般式(1)で表されるイミダゾール化合物と下記一般式(2)で表されるグリシドキシ基を有するシラン化合物とを80～200℃で反応させた後、引き続き有機モノカルボン酸と50～200℃で反応させることを特徴とする請求の範囲第1項記載のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物の製造方法。



(ただし、一般式 (1)、(2) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 m 、 n はそれぞれ上記と同義)

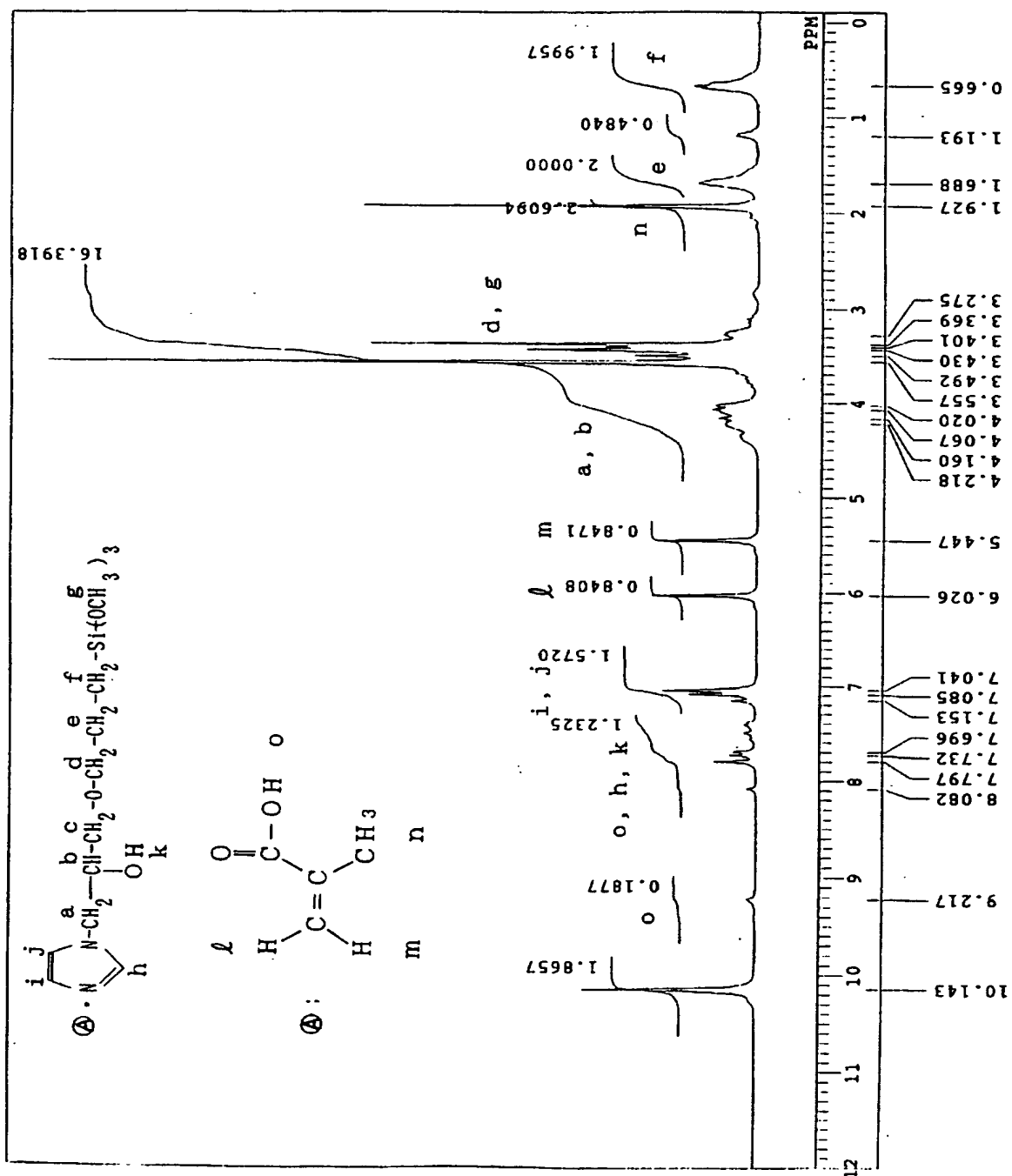
3. 請求の範囲第 1 項記載のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物を有効成分とする表面処理剤。

4. 請求の範囲第 1 項記載のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物を有効成分とする樹脂添加剤。

5. 請求の範囲第 1 項記載のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物を含む樹脂組成物。

6. 請求の範囲第 1 項記載のイミダゾール有機モノカルボン酸塩誘導体反応生成物を含むポリイミド樹脂組成物。

FIG. 1



3/4

FIG. 3

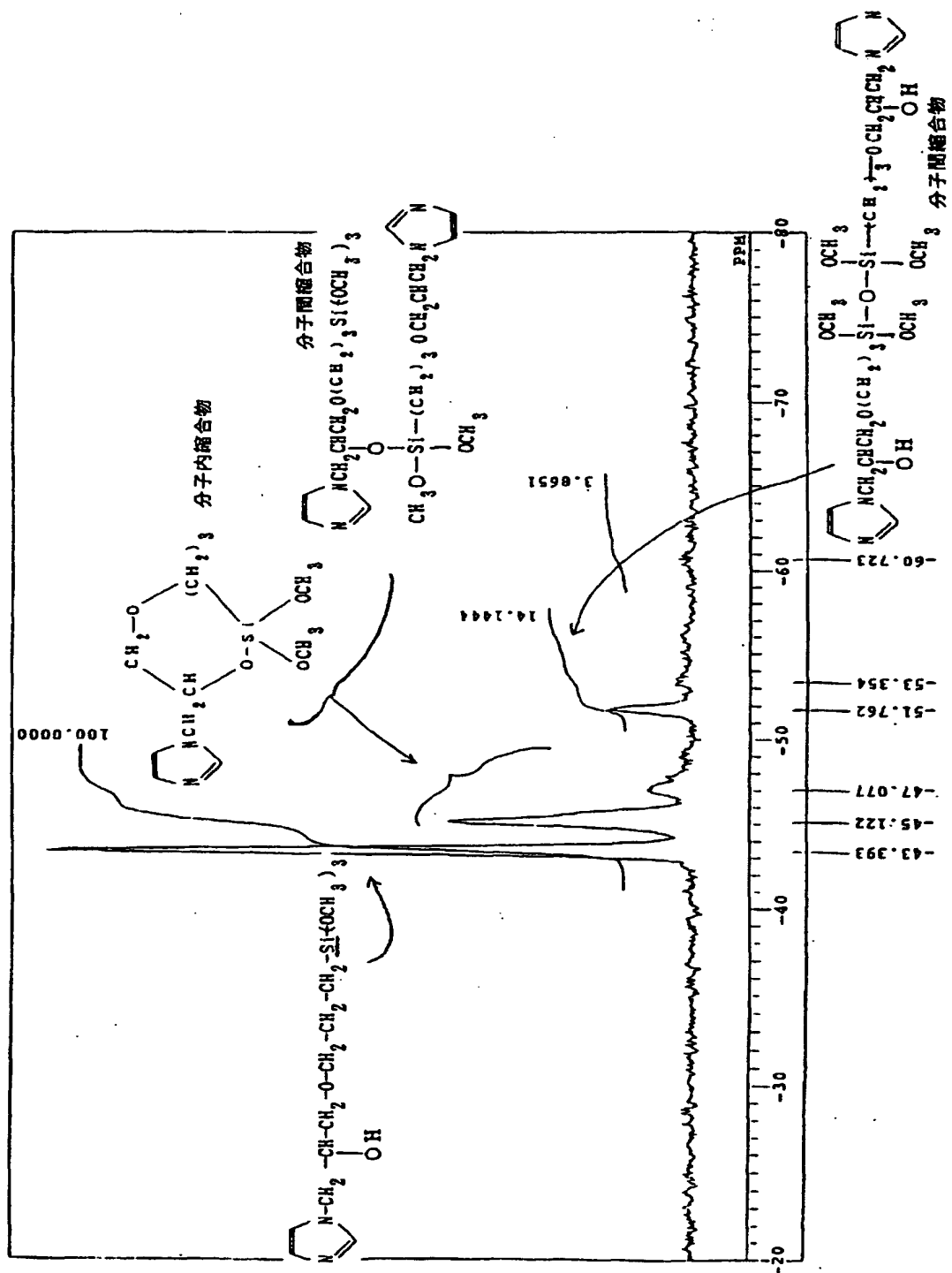
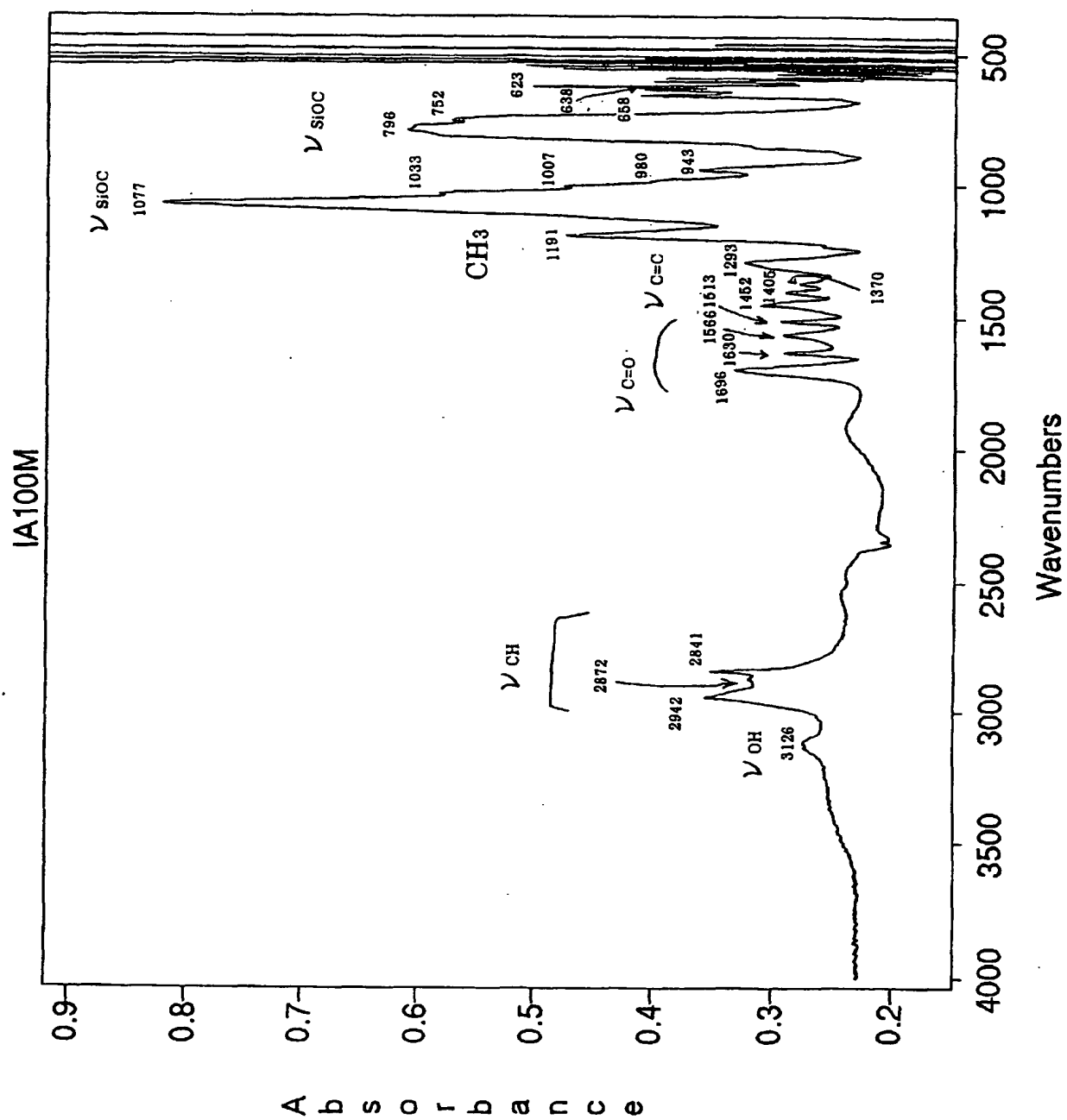


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F7/18, C09K3/00, C08L79/08, C08K5/544

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F7/18, C09K3/00, C08L79/08, C08K5/544

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 52847, A1 (Nippon Mining Company Limited), 10 February, 1993 (10.02.93), & JP, 5-186479, A & US, 5258522, A	1-6
A	JP, 9-114096, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 02 May, 1997 (02.05.97) (Family: none)	1-6
A	JP, 10-120690, A (Japan Energy Corporation), 12 May, 1998 (12.05.98) (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 May, 2001 (22.05.01)Date of mailing of the international search report
29 May, 2001 (29.05.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F7/18, C09K3/00, C08L79/08, C08K5/544

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F7/18, C09K3/00, C08L79/08, C08K5/544

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 52847, A1 (NIPPON MINING COMPANY LIMITED) 10. 2月. 1993 (10. 02. 93) &JP, 5-186479, A &US, 5258522, A	1 ~ 6
A	JP, 9-114096, A (東洋インキ製造株式会社) 2. 5月. 1997 (02. 05. 97) (ファミリーなし)	1 ~ 6
A	JP, 10-120690, A (株式会社ジャパンエナジー) 12. 5月. 1998 (12. 05. 98) (ファミリーなし)	1 ~ 6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 05. 01

国際調査報告の発送日

29.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443